

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-321321

(43) 公開日 平成8年(1996)12月3日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 8/06

H 0 1 M 8/06

G

C 0 1 B 3/38

C 0 1 B 3/38

A

3/50

3/50

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平7-125224

(22) 出願日

平成7年(1995)5月24日

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 太田 洋州

神奈川県逗子市久木7-7-31

(72) 発明者 白▲崎▼ 義則

埼玉県川口市芝西2-29-14

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

最終頁に続く

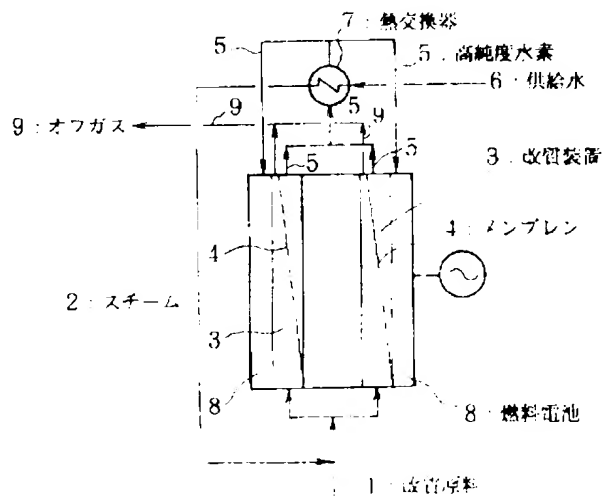
(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【要約】

【目的】 新規な燃料電池を提供する。

【構成】 水素分離透過膜を有する改質装置を燃料電池内にその作動熱が改質装置の加熱に利用できるように組み込み、前記改質装置により炭化水素またはメタノールを改質して得られる高純度水素を前記燃料電池に供給して発電することを特徴とする燃料電池。

【効果】 単位燃料当たりの総合的な熱効率の高い燃料電池である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素分離透過膜を有する改質装置を燃料電池内にその作動熱が改質装置の加熱に利用できるように組み込み、前記改質装置により炭化水素またはメタノールを改質して得られる高純度水素を前記燃料電池に供給して発電することを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 上記水素分離透過膜が無機多孔体の表面にパラジウム含有合金の薄膜を形成させた構造を有するものであることを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項3】 上記燃料電池が熔融炭酸塩型燃料電池または固体電解質型燃料電池であり、改質原料が天然ガスであることを特徴とする請求項1または請求項2記載の燃料電池。

【請求項4】 上記燃料電池がリン酸型燃料電池であり、改質原料がメタノールであることを特徴とする請求項1または請求項2記載の燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は単位燃料当たりの総合的な熱効率の高い燃料電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】熱効率が40～60%と極めて高く、騒音や振動がなく、かつ大気汚染の心配がない分散型電源として、燃料電池の実用化に向けて盛んに研究開発がなされている。燃料電池としては150～230℃で作動するリン酸型、100℃以下で作動する固体高分子型、アルカリ型、600～700℃で作動する熔融炭酸塩型、800～1000℃で作動する固体電解質型などがある。これらの燃料電池は何れも水素を反応物質に使用することができる。また、電極の白金などの触媒がCOにより被毒されるため、燃料電池に供給する水素含有ガス中のCO濃度はできるだけ低い方が好ましく、中には10ppm以下にする必要があるとされているものもある。このため、従来の炭化水素やアルコールの水蒸気改質法により製造した水素を燃料電池用の燃料ガスとするには、粗製水素をCO変成器や水素精製器によりさらに精製し、CO含有量が10ppm以下の高純度とする必要があり、そのための工程が複雑で、かつ多量の高温熱エネルギーを要し、コストの面から問題となっていた。

【0003】ところで最近、前記水蒸気改質法による水素の製造方法において、膜分離の併用技術が提案されている。例えば、米国特許第5,229,102号明細書には、触媒を充填したチューブ状の多孔セラミック膜に炭化水素を供給することにより、生成した水素を選択的に透過させる改質器が記載されている。これにより、生成した水素を系外に取去ることにより、改質反応の平衡が水素生成系に傾く結果、従来の改質器において750～880℃の高温が必要であったのに対し、300～700℃の比較的低温度で改質できる旨が記載されている。また比較的低温度で改質できるので、ガスタービン

やガスエンジンの排出ガス程度の温度を改質熱源として利用できることが記載されている。またこれとは別に、改質装置にパラジウム系薄膜を併用し、改質により得られる水素を薄膜を通して高純度水素とし、これを燃料電池に供給する技術も知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】このように改質器による高純度水素の製造、さらには燃料電池による発電など個々の技術やそれらの一部の組合わせ技術については断片的に試みられ、単位燃料当たりの発電効率や総合熱効率を高める努力がなされているものの、それらのより一層の向上が求められていることは言うまでもない。

【0005】また燃料電池の発電効率は前記のように非常に高いが、それでも燃料電池自体の発熱により失われる熱エネルギーは大きい。従って、これを有効利用してさらに総合的な熱効率を向上させることが課題であった。

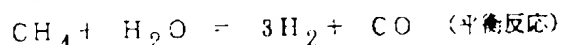
## 【0006】

【課題を解決するための手段】このような技術の現状に鑑み、本発明者らは燃料電池の総合的な熱効率を極限まで高めるために鋭意検討した結果、燃料電池内に燃料電池の燃料となる水素を製造する特定の改質装置を組み込むことにより、それを達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

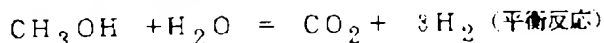
【0007】すなわち本発明は(1)水素分離透過膜を有する改質装置を燃料電池内にその作動熱が改質装置の加熱に利用できるように組み込み、前記改質装置により炭化水素またはメタノールを改質して得られる高純度水素を前記燃料電池に供給して発電することを特徴とする燃料電池、(2)上記水素分離透過膜が無機多孔体の表面にパラジウム含有合金の薄膜を形成させた構造を有するものであることを特徴とする上記(1)記載の燃料電池、(3)上記燃料電池が熔融炭酸塩型燃料電池または固体電解質型燃料電池であり、改質原料が天然ガスであることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の燃料電池、及び(4)上記燃料電池がリン酸型燃料電池であり、改質原料がメタノールであることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の燃料電池である。

【0008】本発明で採用される改質装置としては水素分離透過膜(メンブレンと称する)を有するものである。これにより高純度水素、例えばCO濃度が10ppm以下の高純度水素を供給でき、しかも改質が炭化水素を原料とする場合では通常400～650℃の温度範囲で、またメタノールを原料とする場合では通常200～600℃、特に200～400℃の温度範囲で改質することができる。このように比較的低温で改質がなされ得るのは改質装置がメンブレンを有しており、生成した水素を系外に取出すことにより、前記のように化学平衡が水素生成系に移行することに起因する。炭化水素として天然ガスの主成分であるメタン(CH<sub>4</sub>)の場合を例にとると、下記化1の改質反応

【化1】



において、従来の改質法では反応領域温度を約800℃にすることが必要であったが、同じ転化率を達成するの\*



が起り、やはり200～600℃程度の低温で改質できる。

【0009】このようなメンブレンを備えた改質装置は通常メンブレンリアクタとも称されるものであり、熱効率を考慮してより経済的な形状が種々工夫されている。メンブレンとしては水素を選択的に透過する膜で、かつ耐熱性を有する膜が用いられる。例えば膜厚100μm以上のパラジウム含有合金膜、あるいは膜厚50μm以下のパラジウム含有合金薄膜を無機多孔体、例えば金属やセラミックの多孔体あるいは金属不織布上にコーティングしたものが用いられる。無機多孔体としてはシールなどの加工性、耐衝撃性、水素透過性などの観点から、金属多孔体が好ましい。前記パラジウム含有合金としてはパラジウム単独またはパラジウムを10重量%以上含有するものが好ましく、パラジウム以外にPtなど10族元素、Rh、Irなどの9族元素、Ruなどの8族元素、Cu、Ag、Auなどの11族元素を有するものが好ましい。この他、バナジウム(V)を含有する合金膜、例えばNi-Co-V合金にパラジウムをコーティングした膜などが用いられる。

【0010】炭化水素を水蒸気改質する改質触媒としては、8～10族金属(Fe、Co、Ni、Ru、Pd、Ptなど)を含有するものが好ましく、Ni、Ru、Rhを担持した触媒またはNiO含有触媒が特に好ましい。

【0011】改質原料としては、炭化水素及びメタノールが用いられ、炭化水素としては炭素数1～10程度のものが使用でき、これらにはメタンを主成分とする天然ガス、LPG、都市ガス、ナフサなどの軽質炭化水素が含まれるが、中でも天然ガスをを用いることが好ましい。

【0012】本発明で使用する具体的な改質装置としては特に限定はなく、公知のものが使用できる。例えば、特開平2-311301号公報には、触媒を充填した反応管内に水素分離機能を有する分離膜を、さらに前記反応管外側に外筒を設け、触媒を充填した反応管内に改質原料を供給して水素を発生させ、分離膜の内側に不活性ガス(スweepガス)を流入させて分離膜を透過した水素をスweepガスに同伴させて系外に取出し、燃料電池に供給する技術が記載されている。すなわち改質部を同心状の三重管とし、中間層に触媒を充填して水素を製造し、分離膜を通して管の中心部に分離された水素をスweepガスに同伴させて排出するものである。改質装置として好ましいものは上記の通りであるが、この他に前記

\*にメンブレンを利用することにより、前記のように温度400～650℃で達成することができる。同様にメタノールの場合は次の化2の改質反応

【化2】

米国特許明細書に記載されているようなセラミックメンブレンを用いることもできる。

【0013】本発明で使用される燃料電池としては、燃料電池の作動熱により燃料電池自体の燃料を改質により製造するため、改質原料の種類により改質熱源となりうる燃料電池が選択される。例えば改質原料が天然ガスなどの炭化水素である場合、改質温度はメンブレンを有する改質器を用いても400～600℃の高温が必要あるから、このような高温の作動温度を有する燃料電池、例えば熔融炭酸塩型燃料電池または固体電解質型燃料電池が用いられる。これらの中では熔融炭酸塩型燃料電池が好ましい。同様にメタノールを改質原料とする場合では、炭化水素を用いる場合の前記のような高温の作動温度を有する燃料電池を使用しても改質率が高くなり構わないが、熱効率の観点から比較的低温で作動するリン酸型燃料電池が好ましい。

【0014】本発明においては、改質装置を燃料電池内にその作動熱が改質装置の加熱に利用できるように組込むことが必要である。具体的には、燃料電池内の高温発生部に改質装置自体を熱伝導率の大きい材料で挟み込むようにスタッキングすれば足り、スタッキング方法は特に限定されるところはない。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれに限定されるところはない。

【実施例1】図1は本実施例において採用した本発明に係る燃料電池の一例の概略説明図であり、本例においては2基の燃料電池8の間に2基の改質装置3を組込んでいる。図1において、天然ガスなどの改質原料1はスチーム2と共にメンブレン4を有する改質装置3に供給される。メンブレン4を有する改質装置3において前記改質反応が起り、生成する水素はメンブレン4により高純度水素5として取出され、熱交換器7で供給水6と熱交換した後、燃料電池8に供給されて発電に使用される。一方、未反応の改質原料、改質反応で生成するCO、CO<sub>2</sub>、水素、スチームなどが含まれるオフガス9はメンブレン4を有する改質装置3から取出され、エンジン、ガスタービンあるいは他の燃焼装置などの燃料として使用される。

【0016】

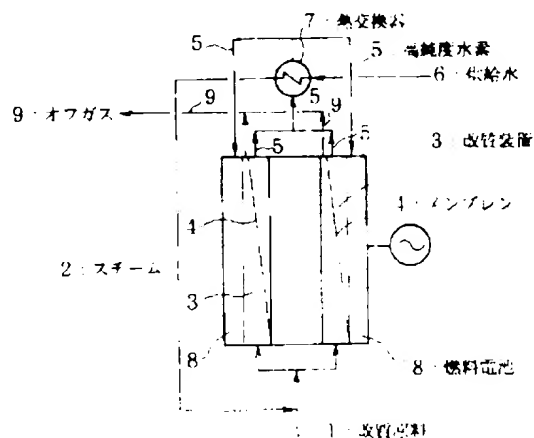
【発明の効果】以上詳細に述べたように、本発明により水素分離透過膜を有する改質装置を用い、これを燃料電池内に組込み、その作動熱を燃料電池の燃料の改質熱源

として利用することにより、システム全体として極めて高い熱効率を達成でき燃料電池とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による燃料電池の一例の概略説明図。

【例 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 井上 恭一  
神奈川県横浜市鶴見区岸谷 1 - 3 - 25 -  
504
- (72)発明者 黒田 健之助  
東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号 三  
菱重工株式会社内
- (72)発明者 飯島 正樹  
東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号 三  
菱重工株式会社内

- |         |                    |   |
|---------|--------------------|---|
| (72)発明者 | 小林 一登              |   |
|         | 広島県広島市観音新町四丁目6番22号 | 三 |
|         | 菱重工業株式会社広島研究所内     |   |
| (72)発明者 | 竹内 善幸              |   |
|         | 広島県広島市観音新町四丁目6番22号 | 三 |
|         | 菱重工業株式会社広島研究所内     |   |
| (72)発明者 | 牧原 洋               |   |
|         | 広島県広島市観音新町四丁目6番22号 | 三 |
|         | 菱重工業株式会社広島研究所内     |   |
| (72)発明者 | 長田 勇               |   |
|         | 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号  | 三 |
|         | 菱重工業株式会社内          |   |

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-321321

(43)Date of publication of application : 03.12.1996

(51)Int.Cl.

H01M 8/06

C01B 3/38

C01B 3/50

(21)Application number : 07-125224

(71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD  
MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 24.05.1995

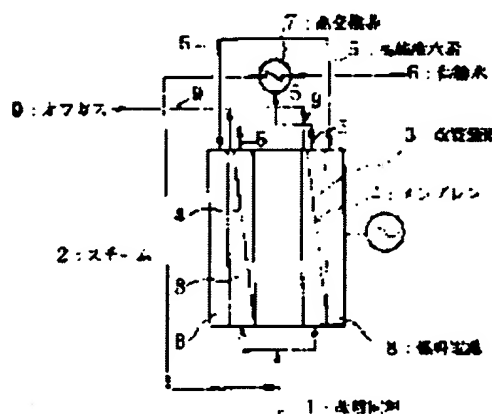
(72)Inventor : OOTA HIROKUNI  
SHIRASAKI YOSHINORI  
INOUE KYOICHI  
KURODA KENNOSUKE  
IJIMA MASAKI  
KOBAYASHI KAZUTO  
TAKEUCHI YOSHIYUKI  
MAKIHARA HIROSHI  
OSADA ISAMU

## (54) FUEL CELL

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a fuel cell having heat efficiency generally high per unit fuel by incorporating a reformer, which uses a hydrogen separating and transmitting film, into a fuel cell, and generating high-purity hydrogen for fuel, making use of its operation heat.

CONSTITUTION: A reformer 3, which has a membrane 4 of a hydrogen separating and transmitting film, is incorporated into a fuel cell 8, and the operation heat of the fuel cell 8 is utilized for the heating of a reformer 3. It is to be desired that the said membrane 3 should be made in such structure that the film of palladium-containing alloy is made on the surface of, for example, an inert porous substance. Reforming material 1 is introduced into the reformer 3 together with the steam 2 generated in a heat exchanger 7, and hydrogen produced in reform reaction is made into high-purity hydrogen on a level of 10ppm or under in CO with the membrane 4 and is supplied to the fuel cell 8, and off gas 9 is used as fuel. At that time, in case that the reform material is hydrocarbon of natural gas or the like, it is to be desired that it should be combined with a fused carbonate type fuel battery high in working temperature, and in case that it is methanol, it is to be desired that it should be combined with a phosphorous fuel cell low in working temperature.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office